



<b>(51) 国際特許分類6</b> C08L 67/02, C08K 9/06	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> WO99/23162  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年5月14日(14.05.99)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/04869  <b>(22) 国際出願日</b> 1998年10月28日(28.10.98)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/298529 1997年10月30日(30.10.97) JP 特願平9/310137 1997年11月12日(12.11.97) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 鈴木紀之(SUZUKI, Noriyuki)[JP/JP] 〒566-0022 大阪府摂津市三島2-13-13-102 Osaka, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHIINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		<b>(81) 指定国</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR THE PREPARATION THEREOF</b>  <b>(54) 発明の名称</b> ポリエステル樹脂組成物およびその製造方法  <b>(57) Abstract</b> Polyester resin compositions each comprising a polyester resin and a silane/clay composite, wherein the silane/clay composite is one prepared by incorporating a swellable silicate salt with a silane compound of the general formula (1): $Y_nSiX_{4-n}$ (wherein n is an integer of 0 to 3; Y is an optionally substituted $C_1-C_{25}$ hydrocarbon group; and X is a hydrolyzable group or hydroxyl, with the proviso that when n or 4-n is 2 or above, nY's or (4-n)X's may be the same or different from each other) and the maximum layer thickness of the composite in the composition is larger than 100 Å but smaller than 2000 Å.		

## 明 細 書

### ポリエステル樹脂組成物およびその製造方法

#### 技術分野

本発明は、ポリエステル樹脂とシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物およびその製造方法に関する。

#### 背景技術

ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械物性、電気的特性などに優れるため、たとえば繊維、フィルムとして多くの工業的用途に使用されている。

このポリエステル樹脂に層状構造をもつケイ素含有化合物であるケイ酸塩を単位層で分散させたポリエステル樹脂組成物を製造できれば、表面外観を損なうことなく、ポリエステル樹脂の機械物性や耐熱性を更に改良できると期待される。

シラン系化合物を用いて、このような樹脂組成物を製造する方法として、

(1) シラン系化合物などの有機金属化合物で処理した層状粒子またはフィブリル状粒子の存在下で樹脂のモノマーを重合するポリマーナノコンポジットの製造方法（国際公開第95/06090号パンフレット（1995）、米国特許第5514734号明細書）、

(2) シラン系化合物またはオニウム塩で処理された層状粒子および熔融混練可能な樹脂とを2軸押出機などの混

ロン 6 を用いた複合材料が開示されているが、樹脂マトリックスとしてポリエステル樹脂を用いた樹脂複合材料は開示されていない。また、これらの方法をポリエステル樹脂に適用しても、シラン処理された層状粒子は十分に微分散せず、機械物性や耐熱性の改善効果も十分なものではない。前記 (3) の方法をポリエステル樹脂に応用しようとしたばあい、有機溶媒として、フェノールとテトラクロロエタンの混合溶媒やヘキサフルオロイソプロパノールなどをあげることができるが、衛生・安全性、生産性、使用可能な貧溶媒などの観点から、該製造方法は産業上、到底利用できず、ポリエステル樹脂組成物の製造方法として応用することは極めて困難である。

一方、特開平 9-118792 号公報では、ポリプロピレン系樹脂やビニル系高分子に層状粒子を一枚一枚に分離して分子状に分散させた場合、層状粒子はラミネート構造を形成し、等方的な物性を発現しにくくなること（粘土科学、30 巻（2）、143～147（1990））、またそれ自体もともと高い弾性率を有する層状粒子が単位層に近い状態に分離されると歪曲し、本来期待するほどの弾性率が得られないことが指摘されている。

前記 (1) および (2) でアライドシグナル社が開示している、シラン系化合物が結合した層状粒子とナイロン 6 を用いた複合材料の引張弾性率は、単独のナイロン 6 樹脂に比べて改善されてはいるが、11 デカン酸アンモニウム塩で処理された層状粒子とナイロン 6 からなる複合材料に比べて改良効果は決して充分ではない。

また、本発明者らは、層状粒子を単位層に近い（単位層の層厚みは約 10 Å）非常に薄い板状の構造で熱可塑性

無機化合物を物性改良効果を十分に発現し得る、適した層厚を有する薄片状に劈開し、熱可塑性ポリエステル樹脂中において、nmオーダー厚の多数の層として個々独立に分散させることによって、曲げ弾性率、曲げ強度、荷重たわみ強度、および寸法安定性が改良され、かつ成形品の外観に優れるポリエステル樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

すなわち、本発明は、

(1) 熱可塑性ポリエステル樹脂とシラン粘土複合体を含有するポリエステル樹脂組成物であって、前記シラン粘土複合体が、膨潤性ケイ酸塩に下記一般式(I)



(式中、nは0～3の整数、Yは置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基、Xは加水分解性基または水酸基、nまたは4-nが2以上である場合、n個のYまたは4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)で表されるシラン系化合物が導入されることにより調製されかつ前記ポリエステル樹脂組成物中における前記シラン粘土複合体の最大層厚が100 Åより大きくかつ2000 Å以下であるポリエステル樹脂組成物、

(2) ポリエステル樹脂組成物中におけるシラン粘土複合体の最大層厚が200 Å～1800 Åである前記(1)記載のポリエステル樹脂組成物、

(3) ポリエステル組成物中におけるシラン粘土複合体の最大層厚が300 Å～1500 Åである前記(1)記載のポリエステル樹脂組成物、

(4) ポリエステル樹脂組成物中におけるシラン粘土複合

(13) 層厚が 300 Å より大きいシラン粘土複合体の個数のシラン粘土複合体全個数に対する割合（[R 3 0 0] 値）が  $0.4 \times [R 2 0 0]$  以上である前記(11)または(12)記載のポリエステル樹脂組成物、

(14) [R 3 0 0] 値が、 $0.8 \times [R 2 0 0]$  以上である前記(11)または(12)記載のポリエステル樹脂組成物、

(15) 熱可塑性ポリエステル樹脂とシラン粘土複合体とからなるポリエステル樹脂組成物の製造方法であって、

(A) 膨潤性ケイ酸塩に一般式 (I) :



(式中、n は 0 ~ 3 の整数、Y は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基、X は加水分解性基または水酸基、n または  $4 - n$  が 2 以上であるばあい、n 個の Y または  $4 - n$  個の X はそれぞれ同種でも異種でもよい) で示されるシラン系化合物を導入することによってシラン粘土複合体を調製する工程、

(B) 前記シラン粘土複合体とグリコール化合物とを混合して分散体を調製する工程、

(C) 熔融状態のポリエステルユニットおよび / またはポリエステル低重合度体に前記分散体を添加して混合物を調製する工程、および

(D) 前記混合物中のポリエステルユニットおよび / またはポリエステル低重合体を重縮合させて高分子量化する工程を含むポリエステル樹脂組成物の製造方法、

(16) 工程 (A) において、分散媒中で膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を拡大させたのちにシラン系化合物を添加することによりシラン粘土複合体がえられ、導入されたシラン系化合物によりシラン粘土複合体の底面間隔が膨潤性ケ

で表されるシラン系化合物が導入されることにより調製されかつ前記ポリエステル樹脂組成物中における前記シラン粘土複合体の最大層厚が100 Åより大きくかつ2000 Å以下であるポリエステル樹脂組成物である。

本発明の熱可塑性ポリエステルの種類は特に限定されないが、芳香族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルの1種または2種以上と、グリコール化合物の1種または2種以上とにより合成される従来公知のホモポリマーおよび/またはコポリマーである。かかる熱可塑性ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなど、またはこれらの共重合ポリエステルをあげることができる。前記熱可塑性ポリエステル樹脂の中では、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートが好ましく使用できる。前記熱可塑性ポリエステル樹脂はそれぞれ単独で用いてよいが、組成もしくは成分の異なるものおよび/または粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用してもよい。

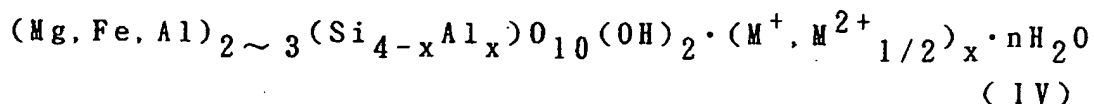
前記膨潤性ケイ酸塩としては、実質的に酸化ケイ素の四面体シートおよび金属水酸化物の八面体シートとからなり、その例としては、スメクタイト族粘土鉱物、膨潤性雲母およびカオリン族粘土鉱物などがあげられる。

前記スメクタイト族粘土鉱物は一般式 (II) :

よりなる群から選択される１種以上である）で表され、天然物であっても化学的合成物であってもよい。膨潤性雲母は、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有するものであり、たとえばリチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母およびナトリウム型四ケイ素雲母など、もしくはこれらの置換体、誘導体、またはこれらの混合物があげられる。下記のパーミキュライト類相当品なども本発明においては、前記膨潤性雲母の一種として使用しうる。

膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔は約 10 ～ 17 Å であり、凝集状態での膨潤性雲母の厚さは約 1000 Å ～ 100 万 Å である。

パーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、一般式 (IV)



(式中、M は Na および Mg などのアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$  である) で表わされるものがあげられる。

パーミキュライト類相当品の初期の凝集状態における底面間隔は約 10 ～ 17 Å であり、凝集状態でのパーミキュライト類相当品の厚さは約 1000 Å ～ 500 万 Å である。

カオリン族粘土鉱物としては、天然の、または化学的に合成した、カオリナイト、ディッカライト、ハロイサイトなど、またはこれらの置換体や誘導体、またはこれらの混合物があげられる。

合成カオリン族粘土鉱物は、たとえば以下の方法によ

炭素数 1～25 の炭化水素基が置換基を有するばあいの置換基の例としては、たとえばエステル結合で結合している基、エーテル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などがあげられる。これらの置換基のうちの 1 種で置換されていてもよく、2 種以上で置換されていてもよい。

・ X は加水分解性基および／または水酸基であり、該加水分解性基の例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、ハロゲン原子よりなる群から選択される 1 種以上である。

一般式 (I) 中、n または  $4 - n$  が 2 以上のばあい、n 個の Y または  $4 - n$  個の X はそれぞれ同種でも異種でもよい。

なお、本明細書において炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖（すなわち側鎖を有する）の飽和または不飽和の 1 価または多価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基をいい、たとえばアルキル基、アルキレン基、アルケニル基、アルケニレン基、アルキニル基、アルキニレン基、フェニル基、フェニレン基、ナフチル基、ナフチレン基、シクロアルキル基、シクロアルキレン基などがあげられる。

一般式 (I) において、Y が炭素数 1～25 の炭化水素基であるばあいの例としては、たとえばデシルトリメトキ



γ-ユレイドプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。Yがメルカプト基で置換されている基であるばあいの例としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。Yがハロゲン原子で置換されている基であるばあいの例としては、γ-クロロプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。Yがスルホニル結合で結合している基で置換されている基であるばあいの例としては、γ-フェニルスルホニルプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。Yがスルフィニル結合で結合している基で置換されている基であるばあいの例としては、γ-フェニルスルフィニルプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。Yがニトロ基で置換されている基であるばあいの例としては、γ-ニトロプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。Yがニトロソ基で置換されている基であるばあいの例としては、γ-ニトロソプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。Yがニトリル基で置換されている基であるばあいの例としては、γ-シアノエチルトリエトキシシランおよびγ-シアノプロピルトリエトキシシランなどがあげられる。Yがカルボキシル基で置換されている基であるばあいの例としては、γ-(4-カルボキシフェニル)プロピルトリメトキシシランなどがあげられる。

本発明においては前記以外にYが水酸基を有する基であるシラン系化合物もまた使用しうる。そのような例としては、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)アミノ-3-プロピルトリエトキシシランなどがあげられる。

水酸基はまたシラノール基(SiOH)の形であり得る。

前記シラン系化合物のうちでは、膨潤性ケイ酸塩との

前記分散媒としては、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒との混合溶媒があげられる。

前記極性溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのグリコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシドや2-ピロリドンなどがあげられる。これらの極性溶媒は単独で用いてもよく2種以上組合わせて用いてもよい。

膨潤性ケイ酸塩の分散媒中での底面間隔の拡大は、膨潤性ケイ酸塩を該分散媒中で攪拌して分散させることにより行なうことができる。拡大後の底面間隔は膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて3倍以上であり、好ましくは5倍以上である。上限値は特にはないが、底面間隔が10倍拡大していれば膨潤性ケイ酸塩は実質的に単位層で存在するので、10倍よりも大きくする必要はない。

なお、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒中で底面間隔を拡大する以前の、単位層が互いに積層した凝集状態における底面間隔のことであり、膨潤性ケイ酸塩の種類にもよるが、前述のように通常は約7~17 Åの範囲にある。

底面間隔は小角X線回折法(SAXS)などで求めることができる。すなわち、分散媒と膨潤性ケイ酸塩からなる分散体における回折ピーク角値をSAXSで測定し、Braggの式に当てはめて算出することにより底面間隔を求める

む分散体中にシラン系化合物を添加して攪拌することにより行なわれ得る。シラン系化合物をより効率的に導入したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは湿式ミルなどを用いて500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上、より好ましくは1500(1/s)以上の切断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、切断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行なったり、切断を加えても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行なう必要はない。

物理的外力を用いる方法の場合、膨潤性ケイ酸塩に物理的外力を加えながら(たとえば、湿式粉碎しながら)そこにシラン系化合物を加えることによって、シラン系化合物を導入し得る。

あるいは、物理的外力によって底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩を分散媒中に加え、前記の分散媒を用いる方法の場合と同様に、そこにシラン系化合物を添加することによって、シラン系化合物を膨潤性ケイ酸塩に導入することができる。

膨潤性ケイ酸塩の表面に存在する水酸基と、シラン系化合物の加水分解性基または水酸基(式(I)中のX)とが反応することによって、膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入され得る。膨潤性ケイ酸塩とシラン系化合物との反応は室温で十分に進行し得るが、必要に応じて反応系を加温してもよい。加温時の最高温度は用いるシラン系化合物の分解温度未満であり、かつ、分散媒の沸点未満であれば任意に設定し得る。

量は一概に数値で限定されるものではないが、膨潤性ケイ酸塩100重量部（以下、部と略す）に対して、好ましくは0.1～200部であり、さらに好ましくは0.2～160部であり、特に好ましくは0.3～120部である。シラン系化合物の量が0.1部未満であると、ポリエステル樹脂組成物中におけるシラン粘土複合体の微分散化が充分でなくなる傾向がある。また、200部を超えても効果は変わらない。

以上のようにして得られるシラン粘土複合体の底面間隔は、導入されたシラン系化合物の存在により、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて拡大し得る。たとえば、分散媒中に分散されて底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩は、シラン系化合物を導入しない場合、分散媒を除去すると再び層同士が凝集した状態に戻るが、本発明によれば、底面間隔を拡大した後にシラン系化合物を導入することによって、分散媒を除去した後も、得られるシラン粘土複合体は層同士が凝集することなく底面間隔が拡大された状態で存在し得る。シラン粘土複合体の底面間隔は膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて、1.3倍以上、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは1.7倍以上、特に好ましくは2倍以上拡大している。上限値は特にないが、底面間隔が5倍以上拡大しても、それ以上効果は変わらない。

このように、シラン系化合物が導入されることによりシラン粘土複合体同士の凝集を抑制できる効果がえられ、また、底面間隔が拡大されることにより、本発明の製造方法の工程（B）である分散体調製工程において、シラン粘土複合体とグリコール化合物との親和性、およびその

前記のように、有機溶媒で洗浄したのち、添加したシラン系化合物に由来する官能基がFT-IRなどで観測され、かつ底面間隔が原料の膨潤性ケイ酸塩よりも拡大していることをSAXSなどで測定することで、シラン粘土複合体が生成していることを確認できる。

前記のように、シラン系化合物が導入されていること、および底面間隔が拡大していることを確認することによって、シラン粘土複合体が生成していることを確認できる。このように、本発明によれば、シラン系化合物を導入すること、および底面間隔を拡大することにより、シラン粘土複合体とポリエステル樹脂あるいはグリコール化合物との間の親和性を高めることができる。

本発明のポリエステル樹脂組成物において、ポリエステル樹脂100部に対するシラン粘土複合体の配合量が、代表的には0.1~50部、好ましくは0.2~45部、より好ましくは0.3~40部、さらに好ましくは0.4~35部、とくに好ましくは0.5~30部となるように調製される。シラン粘土複合体の配合量が0.1部未満であると機械物性や荷重たわみ温度、寸法安定性の改善効果が不十分となる場合があり、50重量部を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

また、シラン粘土複合体に由来するポリエステル樹脂組成物の灰分率が、代表的には0.1~30重量%（以下、%と略す）、好ましくは0.2~28%、より好ましくは0.3~25%、さらに好ましくは0.4~23%、とくに好ましくは0.5~20%となるように調製される。灰分率が0.1%未満であると機械物性や荷重たわみ温度、寸法安定性の改善効果が不十分となる場合があり、30%を超えると

値が 2000 Å より大きいと、本発明のポリエステル樹脂組成物から得られる成形品の表面が損なわれる場合がある。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均層厚の下限値は、20 Å 以上であり、好ましくは 30 Å 以上であり、より好ましくは 50 Å より大きく、さらに好ましくは 60 Å 以上であり、とくに好ましくは 70 Å 以上である。シラン粘土複合体の平均層厚の上限値は、500 Å 以下であり、好ましくは 450 Å 以下であり、より好ましくは 400 Å 以下であり、さらに好ましくは 350 Å 以下であり、とくに好ましくは 300 Å 以下である。平均層厚が前記の範囲にあると、本発明ポリエステル樹脂組成物から得られる成形品の外観を損なうことなく、機械物性や荷重たわみ温度、および寸法安定性への改良効果がさらに改良される。

また、平均アスペクト比を、ポリエステル樹脂中に分散したシラン粘土複合体の層長さ／層厚の比の数平均値であると定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比は 10～300 であり、好ましくは 15～300 であり、さらに好ましくは 20～300 である。シラン粘土複合体の平均アスペクト比が 10 未満であると、本発明のポリエステル樹脂組成物の弾性率や荷重たわみ温度への改善効果が十分に得られない場合がある。また、300 より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を 300 より大きくする必要はない。

また、[N] 値を、ポリエステル樹脂組成物の面積 100  $\mu\text{m}^2$  における、膨潤性ケイ酸塩の単位重量比率当りの分

り、とくに好ましくは  $0.7 \times [R100]$  % 以上であれば、ポリエステル樹脂組成物の機械物性や荷重たわみ温度および寸法安定性の改良効果がさらに大きくなる。上限値はとくにないが、 $0.85 \times [R100]$  % 以上ではそれ以上効果は変わらない。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物において、 $[R300]$  をポリエステル樹脂組成物中に分散したシラン粘土複合体のうち、層厚が  $300 \text{ \AA}$  以上かつ前記の上限値以下であるシラン粘土複合体の数の比率と定義すると、本発明のポリエステル樹脂組成物中の  $[R300]$  値は、 $0.4 \times [R200]$  % 以上であり、好ましくは  $0.5 \times [R200]$  % 以上であり、より好ましくは  $0.6 \times [R200]$  % 以上であり、さらに好ましくは  $0.7 \times [R200]$  % 以上であり、とくに好ましくは  $0.8 \times [R200]$  % 以上であれば、ポリエステル樹脂組成物の機械物性や荷重たわみ温度および寸法安定性の改良効果がさらに大きくなる。上限値はとくにないが、 $0.95 \times [R200]$  % 以上ではそれ以上効果は変わらない。

シラン粘土複合体が前記のような層厚で分散していると、ポリエステル樹脂組成物に等方的な物性発現を付与し、かつシラン粘土複合体自体が歪曲することがないので、高い弾性率を保持することができる。このような層厚を有するシラン粘土複合体が前記の比率でポリエステル樹脂組成物に含まれることによって、成型品の外観を損なうことなく機械物性や荷重たわみ温度および寸法安定性を十分に改良することができる。

本明細書において、層厚は、本発明のポリエステル樹脂組成物を加熱溶解した後に、熱プレス成形あるいは延

層厚が100 Åより大きいシラン粘土複合体の数の比率[R100]の測定は、平均層厚の測定と同様に100個以上のシラン粘土複合体分散層を含む任意の領域を選択して、個々の分散層の層厚を測定して求めることができる。

[N]値は、たとえば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリエステル樹脂組成物を約50 μm～100 μm厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が100 μm<sup>2</sup>の任意の領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除することによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除し、面積100 μm<sup>2</sup>に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値はポリエステル樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

前記のような分散状態で薄片状で分散するシラン粘土複合体を含む本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、予め調製したシラン粘土複合体およびポリエステル樹脂を構成する重合性モノマーを含む分散体中で、該重合性モノマーを重合させることによって製造し得、好ましくは以下の方法によって製造され得る。

本発明による熱可塑性ポリエステル樹脂とシラン粘土複合体とからなるポリエステル樹脂組成物の製造方法は、前述のようなシラン粘土複合体調製工程(A)、分散体調製工程(B)、混合物調製工程(C)および高分子量化工程(D)からなる。

以下に、本発明を前記工程順に説明する。



グリコール化合物とシラン粘土複合体の混合比は、グリコール化合物 100 部に対してシラン粘土複合体は 0.5 ~ 50 部であればよいが、シラン粘土複合体の分散性という点から 0.5 ~ 40 部であるのが好ましく、さらに 0.5 ~ 30 部であるのが好ましい。

前記分散体調製工程 (B) の方法はとくに限定されず、たとえば、シラン粘土複合体調製工程 (A) の際に分散媒としてグリコール化合物を用いた場合は、分散媒とシラン粘土複合体を含む系をそのままグリコール分散体として用いる方法 (直接法と称す: この場合、シラン粘土複合体調製工程 (A) が分散体調製工程 (B) を兼ねる)、または、シラン粘土複合体を調製した際に得られる分散媒とシラン粘土複合体を含む系に、所望のグリコール化合物を添加混合してから必要に応じて分散媒を除去することにより、グリコール化合物とシラン粘土複合体を含有する系をグリコール分散体として用いる方法 (置換法と称す)、あるいは、予め調製したシラン粘土複合体とグリコール化合物を十分に混合する方法等が挙げられる。シラン粘土複合体の分散性の点から、直接法および置換法が好ましい。

混合を効率よく行なうためには、攪拌の回転数は 500 rpm 以上、または 300 (1/s) 以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は 25000 rpm であり、剪断速度の上限値は 500000 (1/s) である。上限値よりも大きい値で攪拌を行なっても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、前記上限値より大きい値で攪拌を行なう必要はない。

前述のようにしてえられるグリコール分散体に含まれるシラン粘土複合体においては、膨潤性ケイ酸塩が有し

ルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体の対数粘度は0.4 (dl/g) 未満であり、好ましくは0.38 (dl/g) 未満であり、より好ましくは0.35 (dl/g) 未満であり、さらに好ましくは0.33 (dl/g) 未満であり、とくに好ましくは0.30 (dl/g) 未満である。下限値はとくにないが、0.001 (dl/g) である。

前記芳香族ジカルボン酸としては、たとえばテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸など、これらの置換体、誘導体、p-オキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸などのオキシ酸、これらのエステル形成性誘導体などがあげられ、これらのモノマーをそれぞれ単独で、または任意に2種以上を混合して用いてよい。

また、えられるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸とともにアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用する。

グリコール化合物としては、分散体調製工程(B)で用いられるグリコール化合物と同じものを用いることができ、例示したものの1種または2種以上を用いることができる。

前記ポリエステルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体をうる方法としては、特に限定はないが、

このばあい、本発明の製造方法によってえられるポリエステル樹脂組成物に含有される樹脂成分を、原料となるポリエステル樹脂に他のグリコール化合物を共重合してえられる共重合ポリエステル樹脂にするばあいは、前記分散体調製工程（B）に用いるグリコール成分と異なる構造のグリコール化合物を、原料となるポリエステル樹脂の解重合に用いる。

本発明の製造方法における混合物調製工程（C）の方法は特に限定されず、たとえば、前記の方法によってえられた熔融状態のポリエステルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体に、グリコール分散体を連続的に添加する方法があげられる。添加は、ポリエステルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体の対数粘度が0.4（dl/g）未満、好ましくは0.38（dl/g）未満、より好ましくは0.35（dl/g）未満、さらに好ましくは0.33（dl/g）未満であれば、反応の任意の時期に行なうことができる。対数粘度が0.4（dl/g）以上であると、シラン粘土複合体の微分散化が不十分になる傾向がある。

熔融状態のポリエステルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体100部に対してグリコール分散体の添加量は、1～500部であればよいが好ましくは2～400部であり、さらに好ましくは5～300部である。

なお、本発明の製造方法の工程（C）において、前記対数粘度の範囲内であれば、熔融状態のポリエステルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体には、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、グリコール化合物またはそのエステル形成性誘導体からな

量比)混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.4～2.0 (dl/g)、好ましくは0.42～1.9 (dl/g)、さらに好ましくは0.45～1.8 (dl/g)となる範囲である。対数粘度が0.4 (dl/g)未満であると機械物性が低く、また2.0 (dl/g)より大きいと熔融粘度が高いために成形流動性が低下する傾向がある。

本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性、耐熱性、寸法安定性、表面外観、成形性が優れる理由は、樹脂中にシラン粘土複合体が、多数の微小な薄板状粒子となって分散し、その分散状態の指標となるシラン粘土複合体の最大層厚、平均層厚、分散粒子数、平均アスペクト比などが前述した範囲になっているためである。

シラン粘土複合体の分散状態は、前記シラン粘土複合体調製工程(A)、分散体調製工程(B)、混合物調製工程(C)から選ばれる1種以上の工程によって制御され得る。

すなわち、たとえば、工程(A)において、膨潤性ケイ酸塩を分散させる際の攪拌力や剪断力が一定であるならば、分散媒の種類、複数種の分散媒を用いる場合はその混合比率および混合の順番に伴って、膨潤性ケイ酸塩の膨潤・劈開の状態は変化する。たとえば、膨潤性ケイ酸塩としてモンモリロナイトを用いた場合、分散媒が水のみでは、モンモリロナイトはほぼ単位層に近い状態のまま膨潤・劈開するので、その状態でアミノ基、メルカプト基またはニトリル基等の極性が高い基を有するシラン系化合物を反応させれば、ほぼ単位層厚のシラン粘土複合体が分散した系が調製される。一方、エタノール、テトラヒドロフラン(THF)、メチルエチルケトン(MEK)

ている場合、ポリエステルユニットの中でも、とくに、ビスヒドロキシエチルテレフタレート（B H E T）やビスヒドロキシブチルテレフタレート（B H B T）をグリコール分散媒と混合した場合、シラン粘土複合体の層厚は混合前後でほぼ変わらず、分散状態を保持して重合できる。一方、対数粘度が0.05～0.20（dl/g）程度のポリエステル低重合度体にグリコール分散体を連続的に添加すると、約数枚～約数十枚の積層体となり得る。これらの状態を保持するように工程（D）を行なうことによってシラン粘土複合体の分散状態を制御し得る。

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じてポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、またこれらの混合物であってもよい）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸などの酸化合物またはグリシジルメタクリレートなどのエポキシ化合物で変性されていてもよい。

また、機械的特性、成形性などの特性を損なわない範囲で、ポリエステルエーテル共重合体、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセター

- ・  $\gamma$  - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン : 日本ユニカー (株) 製の A - 1120
- ・  $\gamma$  - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン : 日本ユニカー (株) 製の A - 187
- ・  $\gamma$  - (ポリオキシエチレン) プロピルトリメトキシシラン : 日本ユニカー (株) 製の A - 1230

(グリコール化合物)

- ・ エチレングリコール : 日本触媒 (株) 製のモノエチレングリコール (以下、「EG」という。)
- ・ 1,4 - ブタンジオール : 東ソー (株) 製の 1,4 - ブタンジオール (以下、「1,4 - BD」という。)

(ポリエステル樹脂)

- ・ PET : 鐘紡 (株) 製の PBK2 (ポリエチレンテレフタレート、対数粘度 ( $\eta_{inh}$ ) = 0.63 (dl/g)) (以下、「PET」という。)
- ・ PBT : 鐘紡 (株) 製の PBT120 (ポリブチレンテレフタレート、 $\eta_{inh}$  = 0.82 (dl/g)) (以下、「PBT」という。)

つぎに、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

(FT - IR)

シラン粘土複合体 1.0 g をテトラヒドロフラン (THF) 50 ml に添加し、15 分間攪拌して吸着しているシラン系化合物を洗浄、除去したのち、遠心分離を行ない上澄みを分離するという洗浄操作を 3 回繰り返した。洗浄後、十分に乾燥したシラン粘土複合体約 1 mg と KBr 粉末約 200 mg とを乳鉢を用いて十分に混合したのち、卓上プレスを用いて測定用の KBr ディスクを作製した。ついで赤

熱プレス機を用い、温度 $250 \sim 270^{\circ}\text{C}$ 、ゲージ圧 $5 \sim 15 \text{ kg/cm}^2$ の条件で、ポリエステル樹脂組成物のフィルム（膜厚 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ ）を調製した。

ミクロトームを用い、フィルムの面に垂直に観察用薄片（ $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 厚）を切り出した。透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200EX）を用い、加速電圧 $80 \text{ kV}$ で倍率4万～10万倍でシラン粘土複合体の分散状態を評価した。

TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する領域を選択し、分散粒子数（[N]値）、層厚および層長を、目盛り付きの定規を用いた手計測または、必要に応じてインタークエスト社の画像解析装置PIASⅢを用いて処理することにより測定した。

最大層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の中で最大の値とし、平均層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の数平均値とした。

[N]値の測定は以下のようにして行なった。まず、TEM像上で、選択した領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を求める。これとは別に、シラン粘土複合体に由来するポリエステル樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積 $100 \mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値とした。

平均アスペクト比は個々のシラン粘土複合体の層長と層厚の比の数平均値とした。

[R100]は観察した分散粒子の中で層厚が $100 \text{ \AA}$ 以上の粒子の比率とし、[R200]は観察した分散粒子の中で層厚が $200 \text{ \AA}$ の比率とし、[R300]は観察した分散粒子の中で層厚が $300 \text{ \AA}$ 以上の粒子の比率とした。

た後、型締圧75tの射出成形機（東芝機械（株）製、IS-75E）を用い、金型温度50℃、樹脂温度250～280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を作製した。平面上に前記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内の1カ所を押さえ、残り3隅のうち、平面からの距離が最も大きい値をノギスなどを用いて測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

（加熱収縮率）

前記と同様の条件で、寸法約120×120×2mmの平板状試験片を射出成形した。該平板試験片を、150℃、3時間アニール処理した。アニール後の試験片のMD方向とTD方向の寸法を測定し、以下の式から加熱収縮率を求めた。

$$\text{加熱収縮率} = \{ (\text{金型実寸法}) - (\text{アニール後試験片の寸法}) \} \times 100 / (\text{金型実寸法}) (\%)$$

（線膨脹係数）

荷重たわみ温度の場合と同様の条件で作製した、厚さ約3mmのJIS1号ダンベル状試験片を用いた。

前記のダンベル状試験片の中心部分を約7mm×7mmに切り取った。セイコー電子（株）製のSSC-5200およびTMA-120Cを用い、20℃で5分間保持した後、20℃から150℃の範囲を昇温速度5℃/分で昇温した。

30～120℃の範囲の線膨脹計数を算出した。

（中心線粗さ）

前記のダンベル状試験片を用い、東京精密（株）製の表面粗さ計surfcom1500Aを用いて、中心線粗さを



化合物に由来する官能基の吸収体を測定することにより行なった。

前記の原料の種類、使用量、および測定結果を表 1 に示す。

分散体調製工程(B) (シラン粘土複合体とグリコール化合物あるいはBHETを含む分散体の調製)

表2に示したシラン粘土複合体と水を含む分散体、およびEG(エチレングリコール)、1,4-BD(1,4-ブタンジオール)、またはBHET(ビスヒドロキシエチルテレフタレート)を十分に混合し、温度約100~130℃で約3時間攪拌を行ない、さらに約1時間、攪拌しながら減圧することによって水を除去し、シラン粘土複合体およびEG、1,4-BD、またはBHETからなる分散体(微量の水を含む)を調製した。シラン粘土複合体a~dとEGを含む分散体をEG-a~d、シラン粘土複合体aと1,4-BDを含む分散体をBD-a、およびシラン粘土複合体a~dとBHETを含む分散体BHET-a~dと称す。

なお、ここで得られた分散体の小角X線回折測定(SAXS)を行ない、分散体に含まれるシラン粘土複合体の底面間隔を測定した。

使用した水/シラン粘土複合体a~d、EG、1,4-BD、BHET、および底面間隔の測定結果を表2に示す。

PET、分散体EG-a、EG、および安定剤を用いて以下のようにして、ポリエステル樹脂組成物を製造した。  
混合物調製工程(C)

蒸留管をとりつけた重合機に、PET 2000g、EG 600g、ヒンダードフェノール系安定剤(旭電化(株)製アデカスタブAO60、以降AO60と称す)6.0gを投入し、乾燥窒素気流下、反応温度180~240℃で約1時間30分攪拌して、過剰のEGを流出させながらPETの解重合を行なった。解重合後、サンプリングしたものの対数粘度は0.14(dl/g)であった。解重合で得られたものを230~250℃に保ち、H型攪拌翼で系を適度に(100~140rpm)攪拌しながら、乾燥窒素気流下、分散体EG-a、1400gを連続的に添加した。分散体の添加速度は、約2000g/時間である。

#### 高分子量化工程(D)

系を280℃に昇温しながら、分散媒添加工程で添加された分散体EG-aに含まれるEGの大部分(70%以上)を除去した後、系を減圧(0.5~5.0torr)して熔融重縮合を行なった。

前記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表3、表4に示す。

#### 実施例2~9

PET、実施例1のシラン粘土複合体調製工程(A)および分散体調製工程(B)で得られたシラン粘土複合体a~dとEGを含む分散体(EG-a~d)、シラン粘土複合体a~dとBHETを含む分散体(分散体BHET-a~d)、EG、安定剤および重合触媒を用いて以下のようにして、ポリエステル樹脂組成物を製造した。

前記の解重合で得られた熔融物を230～240℃に保ち、H型攪拌翼で系を適度に(100～140rpm)攪拌しながら、分散体BD-a、1400gを連続的に添加した。分散体の添加速度は、約2000g/時間である。

#### 高分子量化工程(D)

系を270℃に昇温しながら、分散媒添加工程で添加された分散体に含まれる1,4-BDの大部分(70%以上)を除去した後、系を減圧(0.5～5.0torr)して熔融重縮合を行なった。

前記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表3、表4に示す。

表 4

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
曲げ強度	MPa	150	144	138	130	130	155	148	139	142	120
	MPa	6050	5850	5600	5390	5350	7100	5830	5750	5800	3950
熱たわみ温度		220	212	205	198	195	235	223	205	215	193
反り		<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.2
線膨張係数	MD方向 10 <sup>-5</sup> /℃	5.62	5.63	5.98	6.23	6.33	4.12	5.98	5.78	6.31	5.89
	TD方向 10 <sup>-5</sup> /℃	5.63	5.65	6.05	6.35	6.46	4.12	6.06	5.81	6.46	5.91
	MD/TD	1.00	1.00	0.99	0.98	0.98	1.00	0.99	0.99	0.98	1.00
加熱収縮率	MD方向 %	1.310	1.315	1.330	1.358	1.362	1.205	1.315	1.320	1.314	1.180
	TD方向 %	1.314	1.328	1.357	1.400	1.409	1.205	1.340	1.333	1.342	1.191
	MD/TD	1.00	0.99	0.98	0.97	0.97	1.00	0.98	0.99	0.98	0.99
中心線粗さ		0.04	0.04	0.04	0.02	0.02	0.06	0.04	0.04	0.04	0.02
表面外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

イト（100g）を用いた以外は比較例2と同様の方法でポリエステル樹脂複合物を製造し、評価した。結果を表5に示す。

#### 参考例 1

蒸留管、および精留塔をとりつけたオートクレーブに、ジメチルテレフタレート2500g、EG 1600g、AO60 7.5g、およびチタンテトラブトキサイド0.60gを投入し、反応温度約190℃で約3時間攪拌して、ジメチルテレフタレートとEGをエステル交換させた。ついで、精留塔を取り外し、3酸化アンチモン0.60gを添加し、反応温度270～280℃で、減圧下（0.8～5.0torr）熔融重縮合を行ない、PET樹脂を得、評価した。結果を表5に示す。

#### 参考例 2

蒸留管、および精留塔をとりつけたオートクレーブに、ジメチルテレフタレート2170g、1,4-BD 2000g、AO60 7.5g、およびチタンテトラブトキサイド0.65gを投入し、反応温度約190℃で約3時間攪拌して、ジメチルテレフタレートと1,4-BDをエステル交換させた。ついで、精留塔を取り外し、反応温度250～270℃で、減圧下（0.8～5.0torr）熔融重縮合を行ない、PBT樹脂を得、評価した。結果を表5に示す。

### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、熱可塑性ポリエステル樹脂に対して、層厚が実質的に 2000 Å 以下であり、かつ層厚が 100 Å より大きく 2000 Å 以下のシラン粘土複合体を少なくとも 10 % 含有させることにより、曲げ特性や荷重たわみ温度、および寸法安定性（反り低減、線膨張係数と加熱収縮率の異方性低減）が十分に改良され、かつ良好な表面外観を有する樹脂成型品が得られる。

以上、詳述したように、層厚が実質的に 2000 Å 以下のシラン粘土複合体であれば、熱可塑性ポリエステル樹脂に含有させても成型品などの表面外観には悪影響を及ぼすことはない。さらに、層厚が 100 Å より大きく 2000 Å 以下であれば歪曲しにくいため、樹脂への補強効果や、寸法安定性への効果等が効率的に得られる。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、たとえば、本発明の製造方法、すなわち、膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で底面間隔を拡大させたのちにシラン系化合物を導入してシラン粘土複合体を得るシラン粘土複合体調製工程（A）、前記シラン粘土複合体とグリコール化合物を含有するグリコール分散体を調製する分散体調製工程（B）、熔融状態のポリエステルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体に前記グリコール分散体を添加して混合物を得る混合物調製工程（C）、および前記混合物中のポリエステルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体を重縮合反応により高分子量化する高分子量化工程（D）、を包含する製造方法によって得られる。

- る請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のポリエステル樹脂組成物。
6. ポリエステル樹脂組成物の面積  $100 \mu\text{m}^2$  中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数である分散粒子数  $[N]$  が30以上である、請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載のポリエステル樹脂組成物。
  7. ポリエステル樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300である、請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項または第6項記載のポリエステル樹脂組成物。
  8. 層厚が100 Åより大きいシラン粘土複合体の個数のシラン粘土複合体全個数に対する割合（ $[R100]$  値）が10%以上である請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載のポリエステル樹脂組成物。
  9.  $[R100]$  値が30%以上である請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載のポリエステル樹脂組成物。
  10.  $[R100]$  値が50%以上である請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載のポリエステル樹脂組成物。
  11. 層厚が200 Åより大きいシラン粘土複合体の個数のシラン粘土複合体全個数に対する割合（ $[R200]$  値）が、 $0.3 \times [R100]$  以上である請求の範囲第8項、第9項または第10項記載のポリエステル樹脂組成物。
  12.  $[R200]$  値が、 $0.7 \times [R100]$  以上である請求の範囲第8項、第9項または第10項記載のポリエステル樹脂組成物。



ラン系化合物によりシラン粘土複合体の底面間隔が膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔よりも拡大されている請求の範囲第15項記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

17. 工程(B)においてえられる分散体中に分散しているシラン粘土複合体の底面間隔が、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔の3倍以上である請求の範囲第15項または第16項記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

18. ポリエステルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体の対数粘度が $0.001\text{ dl/g}$ 以上 $0.4\text{ dl/g}$ 未満である請求の範囲第15項、第16項または第17項のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

19. ポリエステルユニットおよび／またはポリエステル低重合度体が、原料ポリエステル樹脂をグリコール化合物により解重合することによりえられる請求の範囲第15項、第16項、第17項または第18項のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04869

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 14 relate to polyester resin compositions containing silane/clay composites having specific characteristic values.

Claims 15 to 19 relate to processes for the preparation of polyester resin compositions by adding conventional silane/clay composites to polyester resins.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/04869

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>8</sup> C 08 L 67/02, C 08 K 9/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>8</sup> C 08 L 67/00-08, C 08 K 3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-201821, A (東北ムネカタ株式会社), 5. 8月. 1997 (05. 08. 97), 特許請求の範囲, 実施例1, 実施例3 (ファミリーなし)	15, 19 1-14, 16-18
X Y	J P, 6-207044, A (株式会社クラレ), 26. 7月. 1994 (2 6. 07. 94), 特許請求の範囲, 5欄2-37行 (ファミリーなし)	15, 19 1-14, 16-18
X Y	J P, 5-287177, A (ポリプラスチックス株式会社), 2. 11月. 1 993 (02. 11. 93), 特許請求の範囲, 2欄48行-3欄5行, 3欄2 7行-4欄6行 (ファミリーなし)	15, 19 1-14, 16-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 01. 99

国際調査報告の発送日

09.02.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4 J 9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 4-257593, A (信越化学工業株式会社), 11. 9月. 1992 (11. 09. 92), 特許請求の範囲, 3欄49行-4欄32行, 11欄12 -25行 & E P, 498458, A2	15, 19 1-14, 16-18
X Y	J P, 63-304038, A (東洋紡績株式会社), 12. 12月. 1988 (12. 12. 88), 特許請求の範囲, 3頁左下欄12-15行 (ファミリーなし)	15, 19 1-14, 16-18
X Y	J P, 63-297460, A (株式会社クラレ), 26. 7月. 1994 (2 6. 07. 94), 特許請求の範囲, 4頁左上欄10行-右上欄10行, 実施例 7, 実施例8 (ファミリーなし)	15, 19 1-14, 16-18
PX PY	J P, 9-301713, A (鐘淵化学工業株式会社), 25. 11月. 199 7 (25. 11. 97), 特許請求の範囲, 15欄5-16行, 実施例1-4 (ファミリーなし)	15, 19 1-14, 16-18

様式 PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)